

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-207294

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

B32B 27/32

B29C 47/06

B32B 7/02

B32B 27/18

(21)Application number : 08-045375

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.02.1996

(72)Inventor : FUTAKI MASAHIKO
HOSHINO TOSHIO

(54) LOW TEMPERATURE HEAT-SEALABLE POLYPROPYLENE MULTILAYERED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent low temp. heat sealing strength, no blocking property and possibility of high speed packaging at afterprocessing by constituting a film of a multi-layer film consisting of a polypropylene layer and a heat seal layer wherein at least one outermost layer consists of a linear low density polyethylene with specified physical properties and constitution.

SOLUTION: This low temp. heat-sealable polypropylene multilayered film consists of a polypropylene layer and a multi-layer film wherein at least one outermost layer consists of a linear low density polyethylene heat seal layer with a density of 0.893-0.905g/cc, a melt index (at 190° C and under a loading of 2.16kg of 0.1-10g/10min, a m.p. of 90-100° C and a ratio of wt. average mol.wt./ no. average mol.wt. of 2.0-3.0 and contg. at most 20wt.% 4-8C α -olefin comonomer. The skin layer of polypropylene consists of a homopolypropylene, a propylene-ethylene random copolymer or a compsn. of a propylene-ethylene random copolymer and an ethylene-butene copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-207294

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
	1 0 3			1 0 3
B 2 9 C 47/06			B 2 9 C 47/06	
B 3 2 B 7/02	1 0 6		B 3 2 B 7/02	1 0 6
27/18			27/18	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-45375		(71) 出願人	000221627
(22) 出願日	平成8年(1996) 2月7日			東燃化学株式会社 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号
			(72) 発明者	二木 真佐彦 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
			(72) 発明者	星野 利夫 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
			(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平

(54) 【発明の名称】 低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低温ヒートシール強度に優れるとともに、ブロッキングを生ずることなく生産性も良好で、後加工での高速包装が可能な低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリプロピレン層と、最外層の少なくとも一層が特定の密度、M I、融点、Mw/Mnおよび α -オレフィンモノマー含有量を有する直鎖状低密度ポリエチレンからなるヒートシール層である低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン層と、最外層の少くとも一層が密度0.893～0.905g/cc、メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)0.1～1.0g/10分、融点90～100℃、重量平均分子量/数平均分子量2.0～3.0および炭素数4～8の α -オレフィンモノマーを20重量%以下含有する直鎖状低密度ポリエチレンからなるヒートシール層との多層からなる低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム。

【請求項2】 前記ヒートシール層が、前記直鎖状低密度ポリエチレン100重量部に対し、ブロッキング防止剤0.1～1.0重量部と、溶剤0.1～1.0重量部とを含有してなる請求項1に記載の低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム。

【請求項3】 前記直鎖状低密度ポリエチレンの α -オレフィンモノマーが、1-オクテンである請求項1または2に記載の低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム。

【請求項4】 前記多層が、ポリプロピレンのラミネート層/ポリプロピレンの中間層/前記直鎖状低密度ポリエチレンのヒートシール層とからなる共押出成形による無延伸フィルムである請求項1～3に記載の低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムに関し、特に特定の直鎖状低密度ポリエチレンをヒートシール層とする低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン無延伸フィルムは、ヒートシール温度を低下させるために、ポリプロピレンランダム共重合体にポリオレフィン系共重合体、例えばエチレンプロピレン共重合体ゴム、エチレンブテン共重合体ゴム、プロピレンブテン共重合体ゴム、エチレンプロピレンブテン共重合体ゴムなどの添加が一般に行なわれている。しかし、ヒートシール温度が100℃以下で実用シール強度(300g/15mm幅以上)を得るにはこれでも不足であり、ポリブテン-1の添加によって達成できることが特開平7-109389号に開示されている。

【0003】また、ヒートシール層に、従来から知られている低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンを用いることもできるが、これらはポリプロピレンとの相溶性が必ずしも十分でなく、シール層同志のヒートシールにおいてシール層と他の層との層間剥離が生ずるという問題が窺われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリブテン-1は、成形後の相転移に伴うヒートシール性の悪化が生じ、これを安定化させるためにはポリブテン-1の量を増加したり、安定化剤として高密度ポリエチレンやポリオレフィン系共重合体などを組み合わせる必要があった。また、ポリブテン-1は、結晶化速度が著しく遅く実用上のフィルム生産時にロールへ巻きついたり、製品のフィルムロールがブロッキングしたりするため、充分な生産速度を確保しにくいなどの問題があった。このため生産性に優れ、低温ヒートシール性を有する無延伸ポリプロピレンフィルムの開発が望まれていた。

【0005】従って、本発明は、低温ヒートシール強度に優れるとともにブロッキングを生ずることなく生産性も良好で、後加工での高速包装が可能な低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、特定の直鎖状低密度ポリエチレンをポリプロピレンフィルム中のヒートシール層として用いることにより、生産性が向上するとともに低温ヒートシール性に優れ、後加工での高速包装が可能なことを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムは、ポリプロピレン層と、最外層の少くとも一層が密度0.893～0.905g/cc、メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg、以下MIという)0.1～1.0g/10分、融点90～100℃、重量平均分子量/数平均分子量(以下Mw/Mnという)2.0～3.0および炭素数4～8の α -オレフィンモノマーを20重量%以下含有する直鎖状低密度ポリエチレンのヒートシール層との多層からなるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明を以下詳細に説明する。

【0009】本発明における低温ヒートシール性ポリプロピレン多層フィルムは、ポリプロピレン層と、最外層の少くとも一層が特定の物性を有する直鎖状低密度ポリエチレン(以下L-LDPEという)のヒートシール層との多層フィルムを基本構成とするが、ポリプロピレンのラミネート層(以下スキン層という)/ポリプロピレンの中間層(以下コア層という)/L-LDPEのヒートシール層との三層構造の多層フィルムが、表面性、透明性、高速包装性などのうえから好ましい。

【0010】前記ポリプロピレン多層フィルム中のポリプロピレンのスキン層としては、ホモポリプロピレン、エチレン含有量が0.2～5重量%のプロピレンエチレンランダム共重合体、またはこれらの各種ポリプロピレンとポリオレフィン共重合体ゴム、例えばエチレンプロピレン共重合体ゴム、エチレンブテン共重合体ゴ

ム、プロビレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-プロビレン-ブテン共重合体ゴムなどの一種または二種以上を5〜20重量%配合した組成物などからなるものがあげられる。これらの中ではホモポリプロビレン、プロビレン-エチレンランダム共重合体またはプロビレン-エチレンランダム共重合体とエチレン-ブテン共重合体ゴムとの組成物からなるものが、表面光沢や透明性のうえから好ましい。

【0011】また、前記ポリプロビレン多層フィルム中のポリプロビレンのコア層としては、ホモポリプロビレン、エチレン含有量が0.2〜5重量%のプロビレン-エチレンランダム共重合体、エチレン含有量が2〜15重量%のプロビレン-エチレンブロック共重合体などからなるものがあげられる。

【0012】さらに、前記低温ヒートシール性ポリプロビレン多層フィルムの最外層を構成するL-LDPEは、密度が0.893〜0.905 g/cm³、好ましくは0.895〜0.900 g/cm³で、Mlが0.1〜10 g/10分、好ましくは1〜5 g/10分で、融点が90〜100℃、好ましくは95〜100℃で、Mw/Mnが2.0〜3.0のものである。また、エチレンと共重合させる α -オレフィンモノマーは、炭素数が4〜8のもので、好ましくは炭素数8の1-オクテンである。また、エチレンと共重合させるモノマーの量は、20重量%以下で、好ましくは10〜20重量%である。上記のような物性を有するL-LDPEが低温ヒートシール性およびフィルム生産時のブロッキング防止の点から好ましい。

【0013】なお、前記L-LDPEのヒートシール層には、製膜性および高速包装性をより向上させるために、ブロッキング防止剤、例えば、シリカ、ゼオライト、タルクなどの無機フィラー類の1種もしくは2種以上をL-LDPE 100重量部に対し、0.1〜1.0重量部添加することが好ましい。さらに、滑剤、例えばオレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、ペヘニン酸アミドなどのアミド類の1種もしくは2種以上をL-LDPE 100重量部に対し、0.1〜1.0重量部添加することが好ましい。

【0014】これらのブロッキング防止剤、滑剤の添加は、L-LDPEに直接ブレンドするか、あるいはブレンドの効果より高めるために予めマスターバッチを調製しておき、それを好ましくは1〜20重量%、より好ましくは5〜10重量%を配合する。なお、マスターバッチは、前記L-LDPEなどの樹脂に前記のブロッキング防止剤、滑剤を配合し予め熔融混練したものを用いるのが好ましい。

【0015】本発明におけるヒートシール層に用いる前記のL-LDPEは、特定の物性のうちでも分子重量分布の目安となるMw/Mnが小さいもの、すなわち分子重量分布の幅を狭くできるメタロセン触媒を用いて重合した

ものが好ましい。

【0016】前記メタロセン触媒とは、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属を π 電子系のシクロペンタジニルまたは置換シクロペンタジニル基などの不飽和環状化合物ではさんだ構造の化合物であるメタロセンと、アルミニウム化合物などの助触媒とを組合せたものである。

【0017】本発明におけるL-LDPEは、例えばチタノセン、ジルコニウムなどのメタロセンをアルキルアルミノキサン、アルミニウムアルキル、アルミニウムハライド、アルミニウムアルキルハライドなどのアルミニウム化合物で活性化したメタロセン触媒の存在下に、エチレンおよびモノマーの炭素数4〜8の α -オレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなど、特に好ましくは1-オクテンを溶液重合することによって得ることができる。

【0018】なお、本発明の低温ヒートシール性ポリプロビレン多層フィルムは、本発明の課題を損なわない範囲において、必要に応じて他の層の追加や各層の厚み構成比の調整を行なってもよい。

【0019】次に、本発明の低温ヒートシール性ポリプロビレン多層フィルムの製造は、前記の各層を形成するフィルム層を多層化することによって得られる。この多層化は、同時に多層フィルムが形成できる共押出成形が生産性のうえから好ましい。特に、3台以上の押出機を用いて前記のL-LDPEを例えば150〜250℃に加熱し、コア層用ポリプロビレンおよびスキン層用ポリプロビレンを例えば180〜270℃に加熱してそれぞれを溶融し、ダイ内部あるいはダイ開口部において前記材料同志を接触させ、ポリプロビレンのスキン層/ポリプロビレンのコア層/L-LDPEのヒートシール層を単一の製品として押出成形することが得られる多層フィルムの機能性および生産性のうえから好ましい。また、多層フィルムの全厚みは、15〜50 μ mが好ましく、さらにこの際の各層の厚みは、ポリプロビレンのスキン層/ポリプロビレンのコア層/L-LDPEのシール層=1/1/1〜1/1/8/1が好ましい。

【0020】得られた共押出無延伸ポリプロビレンフィルム(CPPともいう)は、単独で包装材として使用しても良く、ポリプロビレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドなどの延伸フィルムを基材として、これに接着剤もしくは溶融したポリエチレン系樹脂を介して貼り合わせて使用してもよい。

【0021】以上、本発明の低温ヒートシール性ポリプロビレン多層フィルムは、低温ヒートシールにより十分な強度を有し、かつブロッキングを生ずることがないため、各種分野の高速包装を可能とすることができる。

【0022】このような効果の得られる理由は、L-LDPEの示す低融点および溶融状態から冷却固化に至る

結晶化速度が速いためと考えられる。また、本発明におけるL-LDPEは、 M_w/M_n が特に小さく分子量分布の幅が非常に狭いため、シーラントとして低温シール性、高いホットタック強度、無臭性、衛生性、耐破袋性、高速包装性などの性質に優れた特徴が得られるものと考えられる。特に、1-オクテンをモノマーとするメタロセン触媒で重合したL-LDPEは、主鎖に長鎖分岐を有するので、上記特性に加えてメルトストレングスが高くポリプロピレンとの共押出し成形を容易に行なうことができるのでポリプロピレン多層フィルムの共押出し成形も容易に行なうことができるものと考えられる。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は下記の例に限定されるものではない。なお、原料となる樹脂および添加剤は以下のものを使用した。

(1) ホモポリプロピレン (HPP) : メルトフローレート (MFR、230℃、2.16 kg 荷重) 9 g/10分

(2) プロピレン-エチレンランダム共重合体 (RP P) : メルトフローレート (MFR、230℃、2.16 kg 荷重) 9 g/10分、エチレン含有量3.6重量%

(3) L-LDPE-1 (メタロセン触媒重合品) : [ダウ・ケミカル日本 (株) 製AFFINTY POP s PF1140 (商品名)、密度0.895 g/cc、MI1.6 g/10分、融点94℃、モノマー: 1-オクテン14重量%、 M_w/M_n 2.04]

(4) L-LDPE-2 (メタロセン触媒重合品) : [ダウ・ケミカル日本 (株) 製AFFINTY POP s PL1845 (商品名)、密度0.910 g/cc、MI1.3 g/10分、融点103℃、モノマー: 1-オクテン9.0重量%、 M_w/M_n 2.05]

(5) ブロック防止剤 (AB剤) : タルク [林化成 (株) 製、ミクロンホワイト#5000S (商品名)]

(6) 滑剤 : エルカ酸アミド [日本化成 (株) 製、ダイヤモンド-200 (商品名)]

(7) エチレン-ブテン共重合体ゴム (EBR) : [三井石油化学工業 (株) 製、タフマーA4085 (商品名)、密度0.880 g/cc、MFR3.6 g/10分]

(8) ポリブテン-1 (PB-1) : [三井石油化学工業 (株) 製、ビュロンM2481 (商品名)、密度0.900 g/cc、MFR4.0 g/10分]

製膜条件:

	C ₁ (°C)	C ₂ (°C)	C ₃ (°C)	AD (°C)	J (°C)	D (°C)	押出機回転数 (rpm)
シール層	190	210	230	230	230		10
コア層	210	230	250	250	250	240	50
スキン層	210	230	250	250	250		10

* (9) 高密度ポリエチレン (HDPE) : [東燃化学 (株) 製、東燃ポリエチンS6211 (商品名)、密度0.956 g/cc、MI12 g/10分]

(10) 低密度ポリエチレン (LDPE) : 日本ユニカー (株) 製、NUCDDFD0148 (商品名) [密度0.922 g/cc、MI10 g/10分、融点105℃、 M_w/M_n 3.3]

(11) L-LDPE-3 : [日本ユニカー (株) 製、NUCG-5471 (商品名)、密度0.925 g/cc、MI10.0 g/10分、融点106℃、 M_w/M_n 3.5]

【0024】また、実施例および比較例における試験方法は次の通りである。

(1) 製膜性:

(A) 判定1: 製膜引取速度25 m/分でチルロールを通したネックイン後のフィルム有効幅400 mmに対し両端30 mmずつ耳を切り落とし、その切った耳が、次のNo. 1駆動ロール (鏡面) に巻きつかないものを○印、10~30分間に1回巻きつくものを△印、巻きつきが頻発するものを×印とした。

【0025】(B) 判定2: 前記耳を切り落としたフィルム自体が、次のNo. 2駆動ロール (鏡面) にはりつきが全くないものを○印、ややはりつきのあるものを△印、はりつきが激しく剥離時に音がするものを×印とした。

(2) ヘイズ: JIS K6714により測定。

(3) 動摩擦係数 (COF): JIS K7125により測定 (スキン層面とシール層面またはシール層面とシール層面とを接触させた状態で測定)。

(4) ヒートシール強度 (H/S強度): 三層フィルムのシール層面同志を、安田精機製作所製ヒートシーラーNo. 138型を使用して、ベース温度を50℃とし、所定温度で1.0 kg/cm²、1秒間加圧してヒートシールした。このもののヒートシール強さをJIS Z 1707の試験法により測定。

(5) 融点: 示差走査熱量計にて測定。

【0026】実施例1~5および比較例1~6

シール層を表1に示す組成でドライブレンドして調製した。次に、表1に示すスキン層、コア層およびシール層を構成する各樹脂成分を、三層共押出製膜機 (プラコー社製、45 mmφ×3、三層マルチニールド) に供給して三層共押出しにより製膜した。製膜条件は、次の通りである。

【0027】

但し、実施例5のみrpmをシール層=10/コア層=40/スキン層=10とした。また、引取速度は25m/分で行なった。

【0028】ここで、C₁～C₃はシリンダーの樹脂温度、ADはアダプターの樹脂温度、Jはジョイント部分の樹脂温度およびDはダイで共押出しされた時の樹脂温度である。

【0029】また、表2に製膜性と製膜されたフィルム*

*を40℃のオープン中で1日間エイジング後のヘイズと動摩擦係数(COF)との評価結果を示す。さらに、表3には40℃のオープン中で1日間と7日間エイジングした後のそれぞれのヒートシール強度(H/S強度)の評価結果を示す。

【0030】

【表1】

表 1

		スキン層		コア層		シール層			
		樹脂の種類	厚さ(μm)	樹脂の種類	厚さ(μm)	樹脂の種類 (重量部)	滑剤 (重量部)	A/B比 (重量部)	厚さ(μm)
実施例	1	HPP	3	HPP	19	L-LDPE-1(100)	0.175	0.35	3
	2	HPP	3	HPP	19	L-LDPE-1(100)	0.35	0.70	3
	3	HPP	3	HPP	19	L-LDPE-1(100)	0.35	0.70	3
	4	HPP (50wt%) EER (20wt%)	3	HPP	19	L-LDPE-1(100)	0.35	0.70	3
	5	HPP (50wt%) EER (20wt%)	3	HPP	14	L-LDPE-1(100)	0.35	0.70	3
比較例	1	HPP	3	HPP	19	PB-1(50) BDPE(10) RPP(40)	—	—	3
	2	HPP	3	HPP	19	LDPE(100)	0.1	0.3	3
	3	HPP	3	HPP	19	L-LDPE-3(100)	0.1	0.3	3
	4	HPP	3	HPP	19	RPP(100)	0.1	0.3	3
	5	HPP	3	HPP	19	PB-1(50) RPP(50)	0.4	0.3	3
	6	HPP	3	HPP	19	L-LDPE-2(100)	0.35	0.70	3

【0031】

【表2】

表 2

		製 膜 性		ヘイズ (%)	C O F	
		判定1	判定2		スキン層/シール層	シール層/シール層
実 施 例	1	○	○	3.7	0.38	0.49
	2	○	○	3.9	0.38	0.25
	3	○	○	3.8	0.46	0.26
	4	○	○	4.0	0.50	0.28
	5	○	○	3.7	0.51	0.29
比 較 例	1	×	△	4.8	0.52	0.78
	2	○	○	5.0	0.35	0.20
	3	○	○	4.1	0.34	0.18
	4	○	○	3.4	0.35	0.31
	5	×	×	4.2	0.53	0.83
	6	○	○	3.6	0.36	0.22

【0032】

* * 【表3】

表 3

		H/S強度 (gf/15mm幅)							
		80℃	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃		
実 施 例	1	1日後 7日後	50 40	600 580	990 970	830 850	740 750	850 830	
	2	1日後 7日後	20 20	550 510	960 1000	810 840	740 790	770 810	
	3	1日後 7日後	20 20	540 510	950 980	820 820	750 780	760 800	
	4	1日後 7日後	20 20	550 520	950 970	810 830	760 790	780 810	
	5	1日後 7日後	30 30	580 570	980 990	840 850	800 800	810 830	
	比 較 例	1	1日後 7日後	280 190	720 450	980 730	B B	B B	B B
		2	1日後 7日後	— —	— —	50 60	90 90	90 80	80 80
		3	1日後 7日後	— —	— —	10 10	60 70	160 170	180 170
		4	1日後 7日後	— —	— —	— —	— —	20 20	80 80
		5	1日後 7日後	450 70	610 170	990 320	B 630	B 980	B B
6		1日後 7日後	10 10	150 140	790 790	400 410	360 350	450 450	

ここでBはフィルムの破断を示す。

【0033】上記の結果から、本発明の特定の直鎖状低 50 密度ポリエチレンをヒートシール層に用いたポリプロピ

レン多層フィルムは、フィルムの製膜性、ヘイズおよび低温でのヒートシール強度にも優れていることがわかる。また、動摩擦係数も良好な値を示している。これに対して、本発明の範囲外の直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体およびポリブテン-1の組成物をヒートシール層に使用したものは、ヒートシール性に優れるものは製膜性、ヘイズ、動摩擦係数などが悪く、一方製膜性、ヘイズ、動摩擦係数の良好なものは、ヒートシール強度が著しく劣ることが判る。

【0034】

【発明の効果】以上、本発明によれば、低温ヒートシール性を有し、ヘイズや動摩擦係数も良好であり、高速包装が可能なポリプロピレン多層フィルムが得られる。また、製膜もブロッキングが生じないために生産性も良好である。

【0035】従って、表面性や透明性が求められる無延伸ポリプロピレンの各種包装の分野の使用に好適である。